

REC 2004

10/51713
JP 03/08076

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月 1日

REC'D 15 AUG 2003

出願番号
Application Number: 特願2002-192375
[ST. 10/C]: [JP 2002-192375]

WIPO PCT

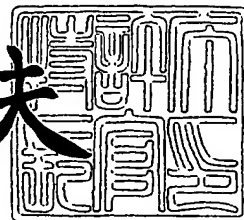
出願人
Applicant(s): 三井化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3060975

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0000539

【提出日】 平成14年 7月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08K 3/22

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内

 【氏名】 上原 完

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内

 【氏名】 木村 友彦

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内

 【氏名】 守屋 悟

【特許出願人】

 【識別番号】 000005887

 【氏名又は名称】 三井化学株式会社

 【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005278

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物およびその組成物からなる成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

素線径 0.45mmの軟銅線の 7本撚り導体（外径1.35mm）の周囲を0.8mm厚の熱可塑性樹脂組成物で被覆した仕上がり径3.0mmの絶縁電線のサンプルを用いて難燃試験をした場合に、着火後 60 秒以内に自然に消火するサンプルの難燃試験角度のうち、該サンプルの最大の傾斜角度 A が下記式（1）を満足することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

$$A \geq 1.8 \times \sigma + 13.4 \quad (1)$$

（式（1）中、 σ は、該熱可塑性樹脂組成物からなる厚み 2 mm のシートの 23℃におけるねじり剛性（MPa）であり、A は 0 度以上 90 度以下である。）

【請求項 2】

素線径 0.45mmの軟銅線の 7本撚り導体（外径1.35mm）の周囲を0.8mm厚の熱可塑性樹脂組成物で被覆した仕上がり径3.0mmの絶縁電線のサンプルを用いて難燃試験をした場合に、着火後 60 秒以内に自然に消火するサンプルの難燃試験角度のうち、該サンプルの最大の傾斜角度 A が下記式（2）を満足することを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

$$A \geq 1.9 \times \sigma + 15.4 \quad (2)$$

（式（2）中、 σ は、該熱可塑性樹脂組成物からなる厚み 2 mm のシートの 23℃におけるねじり剛性であり、A は 0 度以上 90 度以下である。）

【請求項 3】

(A) (1) (a) 少なくとも 1 種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマー、または

(b) 少なくとも 1 種のヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニル
もしくはビニリデンモノマー、または

(c) 少なくとも 1 種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーと、少なくとも 1 種のヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマーとの組み合わせから誘導されるポリマー単位 1～99 モル%、および

(2) 少なくとも1種の炭素原子数2～20の α -オレフィンから誘導されるポリマー単位 1～99モル%

からなる、少なくとも1種の実質的にランダムなインターポリマー 25～59.9重量%と、

(B) 水酸化マグネシウム40～60重量%と、

(C) トリアジン系化合物0.1～20重量%

を含有してなることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】

前記インターポリマー(A)が、少なくとも1種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーから誘導されるポリマー単位5～65モル%、および少なくとも1種の炭素原子数2～20の α -オレフィンから誘導されるポリマー単位35～95モル%からなる、実質的にランダムなインターポリマーであることを特徴とする請求項3に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】

前記インターポリマー(A)が、スチレンから誘導されるポリマー単位5～65モル%、および少なくとも1種の炭素原子数2～10の α -オレフィンから誘導されるポリマー単位35～95モル%からなる、実質的にランダムなインターポリマーであることを特徴とする請求項3に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】

前記インターポリマー(A)が、少なくとも1種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーから誘導されるポリマー単位5～50モル%、および少なくとも1種の炭素原子数2～20の α -オレフィンから誘導されるポリマー単位50～95モル%からなる、擬似ランダムなインターポリマーであることを特徴とする請求項3に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】

前記インターポリマー(A)が、スチレンから誘導されるポリマー単位5～50モル%、および少なくとも1種の炭素原子数2～10の α -オレフィンから誘導されるポリマー単位50～95モル%からなる、擬似ランダムなインターポリ

マーであることを特徴とする請求項 3 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】 前記トリアジン系化合物(C)が、メラミンシアヌレートであることを特徴とする請求項 3 ～ 7 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする成形体。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の成形体が電線の絶縁体および／またはシースであることを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性樹脂組成物およびその成形体に関し、さらに詳しくは、特に電線の絶縁体、シースの素材として好適な熱可塑性樹脂組成物とその成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電線のシース材および一部絶縁材料は、ポリ塩化ビニル（PVC）が多用され、その柔軟性、難燃性、絶縁性が評価されてきた。

PVCには一般に可塑剤が多く含まれるため、加熱などにより可塑剤がなくなると硬化しやすくなること、また、燃焼時に塩素系のガスを発生することから、近年PVCに代わりうる電線の開発が求められるようになった。

このような状況のもと、例えばポリエチレン等のエチレン系重合体をベースとした種々の難燃性樹脂組成物が提案されている。

USP 6, 232, 377には、エチレン／ビニルエステル共重合体、エチレン／ α , β -不飽和カルボン酸共重合体、低密度ポリエチレンから選ばれる特定のエチレン系共重合体等を含み、さらに金属水酸化物、トリアジン化合物および特定の難燃性化合物を含む難燃性樹脂組成物が記載されている。

しかしながら、これらのエチレン系重合体は、難燃効果を高めるために金属水酸

化物等の無機化合物の添加量を増加した場合、可撓性、柔軟性が低下しやすくなるという問題点がある。

【0003】

上記したエチレン系重合体組成物の他、例えばWO 0.1/12708には、エチレン・スチレン・インターポリマーに代表される特定のインターポリマーと充填剤等を含む耐燃性が改良された組成物が記載されている。

しかしながら、この組成物も難燃効果が不十分である。また、本発明者の知見によれば、前記インターポリマーに無機充填剤として水酸化マグネシウムを配合した樹脂組成物は茶色みがあり、外観（白色度）が良くないという問題があることがわかった。

【0004】

【発明が解決すべき課題】

本発明の課題は、難燃効果に優れており、しかも可撓性・柔軟性が良好であり、白色度が高い樹脂組成物とその成形体、特に電線の絶縁体および／またはシースを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、素線径 0.45mmの軟銅線の 7本撚り導体（外径1.35mm）の周囲を0.8mm厚の熱可塑性樹脂組成物で被覆した仕上がり径3.0mmの絶縁電線のサンプルを用いて難燃試験をした場合に、着火後 60秒以内に自然に消火するサンプルの難燃試験角度のうち、該サンプルの最大の傾斜角度Aが下記式（1）を満足することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物である。

$$A \geq 1.8 \times \sigma + 13.4 \quad (1)$$

（式（1）中、 σ は、該熱可塑性樹脂組成物からなる厚み 2 mmのシートの 23℃におけるねじり剛性であり、Aは0度以上90度以下である。）

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、好ましくは下記式（2）を満足する。

$$A \geq 1.9 \times \sigma + 15.4 \quad (2)$$

（A、 σ は式（1）と同じ意味を表す。）

上記難燃性樹脂組成物は、各種成形体、特に電線の被覆材、シースの素材として

好適である。

【0006】

絶縁電線のサンプルの作成

本発明の重合体組成物を溶融押出機（東洋精機社製、製品名 ラボプラストミル）に電線被覆用ダイスを設置したものをを用いて、ダイス温度:220℃、スクリー一回転:30rpm、押出量:1.6~1.8kg/hで素線径 0.45mmの軟銅線の 7本撚り導体（外径1.35mm）の周囲を0.8mm厚の重合体組成物で被覆して仕上がり径3.0mmの絶縁電線のサンプルを得る。

【0007】

難燃試験方法

得られた絶縁電線のサンプルの、絶縁被覆の難燃性を下記方法により評価する。すなわち図1に示すように、試験装置のチャンバー（図示せず）内に、試料である長さ17インチの絶縁電線1を設置する。底面と絶縁電線1とのなす角度を θ （難燃試験角度）とする。

【0008】

つぎに、絶縁電線1の前方に配置したバーナー2に着火して、その炎を、絶縁電線1の、下端から3インチ上方の位置に、 70° の角度で接炎させ着火確認後、5秒間接炎を続けた後に炎を静かに取り去り、60秒以内に自己消火するか確認し θ を記録する。

【0009】

そして以上の試験を3回行って、各試験時に自己消火したものを θ 度傾斜試験合格とする。合格する θ が大であるほど、難燃性が高いことを示す。そして、合格する θ のうち最大の傾斜角度のものをA（式（1）、式（2）の左辺に相当）とする。

なお、Aは0度以上90度以下である。

【0010】

次に式（1）、式（2）の右辺について説明する。

σ は、該熱可塑性樹脂組成物からなる厚み2mmのシートの23℃におけるねじり剛性である。

ねじり剛性の測定

難燃試験に用いたのと同じ熱可塑性樹脂組成物のシートを東洋精機（株）製クラッシュバーグ式柔軟度試験機を用い、JIS K6745に準拠し、温度23℃のねじり剛性を測定した。

【0011】

前記式（1）、好ましくは式（2）を満たす熱可塑性樹脂組成物としては、下記の熱可塑性樹脂組成物が代表的である。

(A) (1) (a) 少なくとも1種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマー、または

(b) 少なくとも1種のヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニル
もしくはビニリデンモノマー、または

(c) 少なくとも1種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーと、少なくとも1種のヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマーとの組み合わせ

から誘導されるポリマー単位 1～99モル%、および

(2) 少なくとも1種の炭素原子数2～20の α -オレフィンから誘導されるポリマー単位 1～99モル%

からなる、少なくとも1種の実質的にランダムなインターポリマー 25～59重量%と、

(B) 水酸化マグネシウム40～60重量%と、

(C) トリアジン系化合物0.1～20重量%

を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

【0012】

インターポリマー (A)

本発明で用いられるインターポリマー (A) は、

(A) (1) (a) 少なくとも1種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマー、または

(b) 少なくとも1種のヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニル
もしくはビニリデンモノマー、または

(c) 少なくとも1種の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーと、少なくとも1種のヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマーとの組み合わせ

から誘導されるポリマー単位 1～99モル%、および

(2) 少なくとも1種の炭素原子数2～20の α -オレフィンから誘導されるポリマー単位 1～99モル%

からなる、少なくとも1種の実質的にランダムなインターポリマーである。

【0013】

ここで用いる「インターポリマー」なる用語は、少なくとも2種類のモノマーを重合してインターポリマーとしたときのコポリマーを意味する。

ここで用いる「コポリマー」は、少なくとも2種類のモノマーを重合してコポリマーとしたときのポリマーを意味する。

ここで用いる、 α -オレフィンと、芳香族ビニルモノマー、芳香族ビニリデンモノマー、ヒンダード脂肪族ビニルモノマー、ヒンダード環状脂肪族ビニルモノマー、ヒンダード脂肪族ビニリデンモノマーまたはヒンダード環状脂肪族ビニリデンモノマーとからなる実質的にランダムなインターポリマーにおける「実質的にランダムな」とは、ニューヨークのAcademic Press 1977年発行の「POLYMER SEQUENCE DETERMINATION, Carbon-13 NMR Method」の71～78頁にJ. C. Randallが記載しているように、該インターポリマーのモノマー分布が「ベルヌーリの統計的モデル」により、または「第1もしくは第2オーダーマルコビアン」の統計的モデル」によって記載できることを意味する。

【0014】

好ましくは、少なくとも1種の炭素原子数2～20の α -オレフィンと芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーとからなる、実質的にランダムなインターポリマーは、3単位より多い芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマー（たとえばスチレンから誘導される繰り返し単位が4単位以上のスチレンモノマー）のブロック中に、芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーの合計量の15%以上は含有しない。より好ましくは、このインターポリマーは、高度のアイソタクティシ

ティまたはシンジオタクティシティによっては特徴づけられない。これは、実質的にランダムなインターポリマーの炭素-13 NMR スペクトルにおいてメソジアドシーケンスまたはラセミジアドシーケンスのいずれかを示す主鎖メチレンおよびメチン炭素に相当するピーク領域が主鎖メチレンおよびメチン炭素の合計ピーク領域の75%を超えるべきでないことを意味する。

【0015】

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物を調製するに適するインターポリマーには、1以上の α -オレフィンを、1以上の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーおよび/または1以上のヒンダード脂肪族または環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマーと重合させて得られたインターポリマーが包含されるが、これには限定されない。

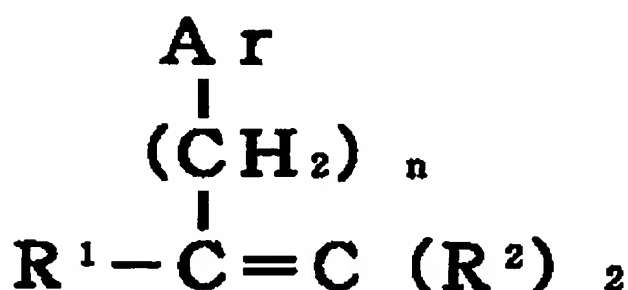
【0016】

好ましい α -オレフィンの例としては、炭素原子数2~20、好ましくは2~12、より好ましくは2~8の α -オレフィンが挙げられる。中でも、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、および1-オクテンが特に好ましい。これらの α -オレフィンは芳香族基を含まない。

本発明で用いられるインターポリマーの製造に用いるのに適する芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーの例としては、次式で示されるモノマーが挙げられる。

【0017】

【化1】



【0018】

この式において、R¹は、水素原子および炭素原子数1～4のアルキル基からなる群から選ばれる原子または基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。

各R²は、独立に水素原子および炭素原子数1～4のアルキル基からなる群から選ばれる原子または基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。

【0019】

A^rは、フェニル基、またはハロゲン原子、炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数1～4のハロアルキル基からなる群から選ばれる1～5個の置換基で置換したフェニル基である。

nは、0～4の整数であり、好ましくは0～2、最も好ましくは0である。

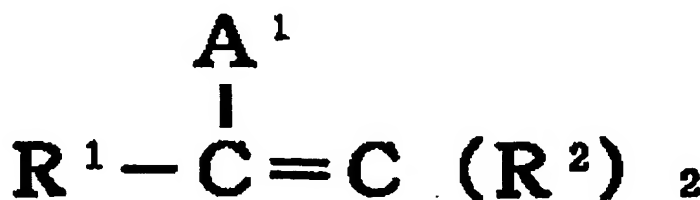
芳香族モノビニルもしくはモノビニリデンモノマーの具体例としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、クロロスチレンなどがあり、これらの全ての異性体も含まれる。特に好ましい芳香族モノビニルもしくはモノビニリデンモノマーとしては、スチレンと、その低級アルキルまたはハロゲン置換誘導体がある。好ましいモノマーには、スチレン、 α -メチルスチレン、スチレンの低級アルキル（炭素原子数1～4のアルキル）またはフェニル環置換誘導体、たとえばオルソー、メター、パラメチルスチレン、環置換スチレン、パラビニルトルエンまたはその混合物がある。より好ましい芳香族モノビニルもしくはモノビニリデンモノマーはスチレンである。

【0020】

上記「ヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデン化合物」なる語は、次式で示される化合物に相当する付加重合性のビニルもしくはビニリデンモノマーを意味する。

【0021】

【化2】



【0022】

この式において、A1は、炭素原子数20以下の立体的に嵩高い脂肪族または環状脂肪族置換基である。

R1は、水素原子および炭素原子数1～4のアルキル基からなる群から選ばれる原子または基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。

各R2は、独立に水素原子および炭素原子数1～4のアルキル基からなる群から選ばれる原子または基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。

【0023】

R1とA1は、一緒になって環系を形成していてもよい。

上記の「立体的に嵩高い」とは、この脂肪族または環状脂肪族置換基を持つモノマーが標準のチーグラナッタ触媒によって、エチレン重合に匹敵する速度では、通常付加重合できないことを意味する。

好ましいヒンダード脂肪族または環状脂肪族ビニルもしくはビニリデン化合物は、エチレン性不飽和結合を持つ炭素原子の1つが3級または4級置換されているモノマーである。これらの置換基の例としては、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル等の環状脂肪族基、またはそれらの環アルキルまたはアリール置換誘導体がある。最も好ましいヒンダード脂肪族または環状脂肪族ビニルもしくはビニリデン化合物は、シクロヘキサンの置換シクロヘキサンの種々の異性体状ビニル環置換誘導体、および5-エチリデン-2-ノルボルネンである。特に好ましいのは1-、3-および4-ビニルシクロヘキセンである。

【0024】

本発明で用いる1以上の α -オレフィンと、1以上の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーおよび／または1以上のヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマーとを重合したインターポリマーは、実質的にランダムなコポリマーである。これらのインターポリマーは、通常少なくとも一の芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーおよび／またはヒンダード脂肪族もしくは環状脂肪族ビニルもしくはビニリデンモノマーを1～99モル%、好ましくは5～65モル%、より好ましくは5～50モル%、そして少なくとも1種の

炭素原子数 2～20 の α -オレフィン を 1～99 モル%、好ましくは 35～95 モル%、より好ましくは 50～95 モル% 含有する。

【0025】

インターポリマー (A) の数平均分子量 (M_n) は、通常 10,000 以上、好ましくは 20,000～1,000,000、より好ましくは 50,000～500,000 である。

ところで、実質的にランダムなインターポリマーの製造中に加温下での芳香族ビニルもしくはビニリデンモノマーの単独重合によって幾分量のアタクチック芳香族ビニルもしくはビニリデンホモポリマーが生成しうる。芳香族ビニルもしくはビニリデンホモポリマーの存在は、一般的にいて本発明の目的にとって好ましくなく無視はできない。所望により、インターポリマーまたは芳香族ビニルもしくはビニリデンホモポリマーのいずれか用の非溶媒を用いて溶液から選択沈澱させる等の抽出技術により、芳香族ビニルもしくはビニリデンホモポリマーをインターポリマーから分離することができる。本発明の目的からすると、芳香族ビニルもしくはビニリデンホモポリマーの存在量は、インターポリマーの合計量の 20 重量%以下、好ましくは 15 重量%以下であることが望ましい。

【0026】

実質的にランダムなインターポリマーは、James C. Stevens 等が 1990 年 7 月 3 日出願した米国出願 07/545,403 (EP-A-0,416,815 に対応) および 1995 年 6 月 6 日に出版され許可された米国出願 08/469,828 (米国特許 5,703,187) に記載のようにして製造することができる。これらの米国出願における、これらの全ての開示をここに引用する。これらの重合反応の好ましい操作条件は、圧力が大気圧～3,000 気圧、温度が -30～200℃ である。それぞれのモノマーの自動重合温度より高い温度で重合および未反応モノマー除去を行なうと、フリーラジカル重合により幾分量のホモポリマー重合生成物が生成しうる。

【0027】

本発明で用いられる実質的にランダムなインターポリマーを製造するための好ましい触媒および方法の例は、EP-A-416,815 に対応する 1990 年

7月3日出願の米国出願07/545, 403; EP-A-514, 828に対応する1991年5月20日出願の米国出願07/702, 475; EP-A-520, 732に対応する1992年5月1日出願の米国出願07/876, 268; 1994年5月12日出願の米国出願08/241, 523 (米国特許5, 470, 993); 米国特許5, 055, 438; 5, 057, 475; 5, 096, 867; 5, 064, 802; 5, 132, 380; 5, 189, 192; 5, 321, 106; 5, 347, 024; 5, 350, 723; 5, 374, 696; 5, 399, 635および5, 556, 928に開示されている。これらの全ての開示をここに引用する。

【0028】

本発明で用いられる実質的にランダムな α -オレフィン/芳香族ビニルもしくはビニリデンインターポリマーはまた、WO95/32095 John C. Bradfute等 (W. R. Grace & Co) が記載した方法、WO94/00500にR. B. Pannell (Exxon Chemical Patents, Inc.) が記載した方法、および「Plastics Technology」、25頁 (1992年9月) に記載されている方法によっても製造することができ、これらの全ての開示もここに引用する。

【0029】

また、Francis J. Timmers等によって1996年9月4日出願された米国出願08/708, 809 (米国特許5, 879, 149) に開示されている、少なくとも一の α -オレフィン/芳香族ビニル/芳香族ビニル/ α -オレフィンテトラドからなる実質的にランダムなインターポリマーも好ましい。これらのインターポリマーは、ピーク対ピークノイズの3倍以上の強度を持つ追加の信号をもつ。これらの信号は43.75-44.25 ppmと38.0-38.5 ppmの化学シフト範囲に現れる。特にピークが44.1、43.9および38.2 ppmに観察される。プロトンテストNMR実験では、43.75-44.25 ppmの化学シフト領域の信号がメチン炭素で、38.0-38.5 ppm領域の信号がメチレン炭素であることを示している。

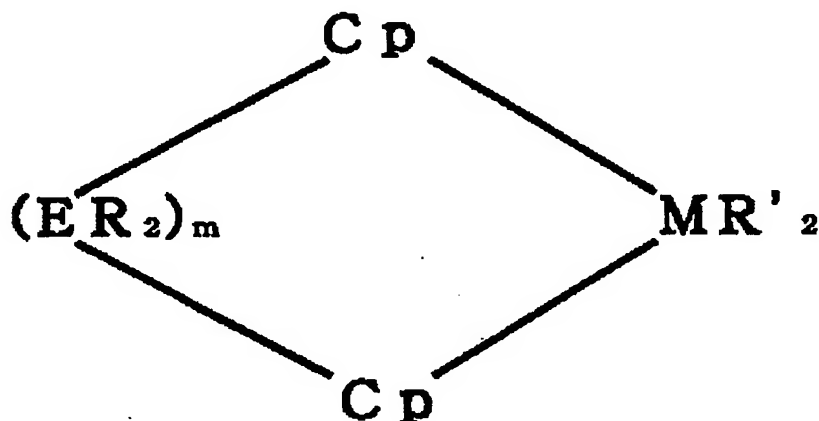
【0030】

本発明で用いられる脂肪族 α -オレフィンおよび芳香族モノビニルもしくはモノビニリデン化合物からなる擬似ランダムインターポリマーは、1990年7月3日に出願された米国特許出願第545403号（ヨーロッパ特許公開第0416815号に対応）に開示されている。

これらのインターポリマーは、 $-30 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度で、次式で示すような触媒、および所望により好ましくは共触媒の存在下に重合を行なって製造することができる。

【0031】

【化3】



【0032】

ここで、各Cpは、それぞれの場合独立に、Mに π -結合した置換シクロペンタジエニル基であり、Eは、炭素またはケイ素原子であり、Mは、元素周期律表の第IV族金属、好ましくはZrまたはHf、最も好ましくはZrであり、各Rは、それぞれの場合独立に、水素原子、またはヒドロカルビル、シラヒドロカルビルもしくはヒドロカルビルシリルであって、30以下、好ましくは1~20、より好ましくは1~10の炭素またはケイ素原子を持つ基であり、各R'は、それぞれの場合独立に、水素原子、ハロゲン原子、またはヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、シラヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリルであって、30以下、好ましくは1~20、より好ましくは1~10の炭素またはケイ素原子を持つ基であるか、または2個のR'基が一緒になってC1-10ヒドロカルビル置換1,3-ブタジエンを形成しており、mは1または2である。特に好ましい置換シクロペ

ンタジエニル基としては、次式で示される基が挙げられる。

【0033】

【化4】



【0034】

ここで、各Rはそれぞれの場合独立に、水素原子、またはヒドロカルビル、シラヒドロカルビルもしくはヒドロカルビルシリルであって、30以下、好ましくは1～20、より好ましくは1～10の炭素またはケイ素原子を持つ基であるか、または2個のR基が一緒になってこれらの基の2価の誘導体を形成している。好ましくはRはそれぞれの場合独立に、（異性体がある場合は全異性体を含め）、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、フェニルまたはシリルであるか、または（可能な場合は）2個のこれらR基は一緒になってインデニル、フルオレニル、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニルまたはオクタヒドロフルオレニル等の縮合環系を形成している。

【0035】

特に好ましい触媒の具体例としては、

- ラセミー（ジメチルシランジイル）-ビス-（2-メチル-4- フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド、
- ラセミー（ジメチルシランジイル）-ビス-（2-メチル-4- フェニルインデニル）ジルコニウム1,4-ジフェニル-1,3- ブタジエン、
- ラセミー（ジメチルシランジイル）-ビス-（2-メチル-4- フェニルインデニル）ジルコニウムジ-C1-4 アルキル、
- ラセミー（ジメチルシランジイル）-ビス-（2-メチル-4- フェニルインデニル）ジルコニウムジ-C1-4 アルキル、

ラセミー (ジメチルシランジイル) -ビス- (2-メチル-4-フェニルインデニル)
) ジルコニウムジ-C1-4 アルコキシド、
またはそれらの組み合わせが挙げられる。

【0036】

また、以下のチタン系拘束幾何触媒 (Titanium-based constrained geometry catalysts) として具体的には、

[N- (1,1-ジメチルエチル) -1,1- ジメチル-1- [(1,2,3,4,5- η) -1,5,6,7-テ
トラヒドロ-s-インダセン-1-イル] シランアミナト (2-) -N] チタンジメチル
; (1-インデニル) (t-ブチルアミド) ジメチル-シラン チタン ジメチル;
((3-t-ブチル) (1,2,3,4,5- η) -1- インデニル) (t-ブチルアミド) ジメチ
ルシラン チタン ジメチル; および

(3-イソ- プロピル) (1,2,3,4,5- η) -1- インデニル) (t-ブチルアミド) ジ
メチルシラン チタン ジメチル、またはそれらの組み合わせ等が挙げられる。

【0037】

本発明で用いられるインターポリマーの別の製造方法は、Longo および G
rassi. (Makromol. Chem., Vol. 191、2387-2
396頁 (1990))、および D'Anniello 等 (Journal o
f Applied Polymer Science, Vol. 58、170
1-1706頁 (1995)) に記載されており、そこではメチルアルミノオキ
サン (MAO) およびシクロペンタジエニルチタントリクロリド (CpTiCl_3)
系の触媒を用いてエチレンスチレンコポリマーを調製している。また、X
u および Lin (Polymer Preprints, Am. Chem. So
c., Div. Polym. Chem.) Vol. 35、686、687頁 (1
994)) は、 $\text{MgCl}_2 / \text{TiCl}_4 / \text{NdCl}_3 / \text{Al}(\text{iBu})_3$ 触媒を
用いて、スチレンとプロピレンとのランダムコポリマーを調製している。さらに
、Lu 等 (Journal of Applied Polymer Scie
nce, Vol. 53、1453-1460頁 (1994)) は、 $\text{TiCl}_4 /$
 $\text{NdCl}_3 / \text{MgCl}_2 / \text{Al}(\text{Et})_3$ 触媒を用いるエチレンとスチレンとの
共重合を報告している。

【0038】

ザーネット(Sernets)とミュルハプト(Mulhaupt) (Macromol. Chem. Phys., v. 197, pp. 1071-1083, 1997) は、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N-t-ブチル})\text{TiCl}_2$ /メチルアルミノキサン、チーグラー・ナッタ触媒を使用したスチレンとエチレンとの共重合における重合条件の影響について記述している。ブリッジ型メタロセン触媒により製造されたエチレン-スチレン共重合体については、アライ、トシアキと鈴木(Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) Vol. 38, p. 349, 350, 1997) 及び米国特許 5, 652, 315 (三井東圧化学(株)) に記載されている。 α -オレフィン/芳香族ビニルモノマーからなるインターポリマー(例えばプロピレン/スチレンやブテン/スチレン)の製法については、米国特許 5, 244, 996 (三井石油化学工業(株)) または米国特許 5, 652, 315 (三井石油化学工業(株)) に記載されており、またドイツ公報 DE 19711339 A1 や米国特許 5, 883, 213 (電気化学工業(株)) などにも記載されている。上記で開示されたインターポリマー成分調製方法は参照文献として本発明に組み込まれる。アリア、トオル等により Polymer Preprints Vol. 39, No. 1, March 1998 において開示されているエチレン/スチレンランダム共重合体もまた本発明の成分として使用できる。

【0039】

本発明に好適に用いられる擬似ランダムインターポリマーを製造するに好適な触媒および方法の例は、1990年7月3日に出願された米国特許出願第 545403 号(ヨーロッパ特許公開第 0416815 号)、1990年7月3日に提出された米国特許出願 547718 号(ヨーロッパ特許公開第 468651 号)、1991年5月20日に提出された米国特許出願第 702475 号(ヨーロッパ特許公開第 514828 号)、1992年5月1日に提出された米国特許出願第 876268 号(ヨーロッパ特許公開第 520732 号)、1993年1月21日に提出された米国特許出願第 8003 号(米国特許 5, 374, 696)、1993年6月24日に提出された米国特許出願第 82197 号(WO 95/00526 に対応)、ならびに米国特許出願第 5055436、5057475、5096867、5064802、5132380 および 5189192 号の各

明細書に開示されており、これらのすべては、本発明の参考として引用する。

【0040】

本発明で用いられるインターポリマー (A) は、シラングラフトされていることが好ましい。

このシラングラフトされたインターポリマー (A) は、ビニルシラン化合物を用いるとともに、シラングラフトを促進させるために過酸化物を併用して調製される。本発明においては、このシラングラフトされたインターポリマー (A) には、シラングラフトされていないインターポリマー (A)、水酸化マグネシウム (B)、トリアジン化合物 (C)、ビニルシラン化合物および過酸化物を、種々の従来公知の方法で熔融混合することにより、得られた本発明に係る熱可塑性樹脂組成物中に、生成しているシラングラフトされたインターポリマー (A) を含む。

【0041】

上記ビニルシラン化合物としては、具体的には、

γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシランなどが挙げられる。中でも、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好ましい。

【0042】

ビニルシラン化合物は、(A) + (B) + (C) の合計 100 重量% に対して、通常 0.5 ~ 2.5 重量%、好ましくは 0.5 ~ 2 重量% の割合で用いられる。ビニルシラン化合物を上記割合で用いると、シラングラフト速度が早く、かつ、適度なシラングラフト度が得られ、その結果、引張伸びと引張破断点強度とのバランスに優れる成形体、たとえば電線被覆層を形成することができる。

【0043】

本発明では、上記したように、過酸化物は、インターポリマー (A) のシラングラフト反応を促すために、ビニルシラン化合物とともに用いられる。

このよう過酸化物としては、有機ペルオキシド、具体的には、

ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ペルオキシドベンゾエート）ヘキシン-3、1,4-ビス（*t*-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、*t*-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルペルオキシド）ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルペルオキシド）ヘキサン、*t*-ブチルペルベンゾエート、*t*-ブチルペルフェニルアセテート、*t*-ブチルペルイソブチレート、*t*-ブチルペル-*sec*-オクトエート、*t*-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、*t*-ブチルペルジエチルアセテート；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどが挙げられる。

【0044】

これらのうちでは、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキサン、1,4-ビス（*t*-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましく用いられる。

過酸化物は、（A）＋（B）＋（C）の合計100重量%に対して、通常0.005～0.15重量%、好ましくは0.01～0.1重量%の割合で用いられる。過酸化物を上記割合で用いると、ビニルシラン化合物をインターポリマー（A）にシラングラフトさせる反応を適度に促すことができる。

【0045】

トリアジン系化合物（C）

本発明のトリアジン系化合物とは、トリアジン環を含有する化合物であって、メラミン、アンメリン、メラム、ベンズグアナミン、アセトグアナミン、フタロジグアナミン、メラミンシアヌレート、ピロリン酸メラミン、ブチレンジグアナミン、ノルボルネンジグアナミン、メチレンジメラミン、エチレンジメラミン、トリメチレンジメラミン、テトラメチレンジメラミン、ヘキサメチレンジメラミン、1,3-ヘキシレンジメラミン等が挙げられ、メラミンシアヌレートが特に好ましい。

【0046】

その他添加剤

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物には、上記の他に、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、滑剤などの添加剤を配合することができる。

【0047】

重合体組成物

本発明の重合体組成物における各成分の含有割合は、インターポリマー (A) が 25 ~ 59.9 重量%、好ましくは 30 ~ 55 重量%であり、水酸化マグネシウム (B) が 40 ~ 60 重量%であり、トリアジン系化合物 (C) が 0.1 ~ 20 重量%の割合である。((A) + (B) + (C) = 100 重量%とした場合。)

【0048】

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、上記の (A) (B) および (C) 成分と、必要に応じて配合される添加剤とを、種々の従来公知の方法で熔融混合することにより調製される。

例えば、上記各成分を同時に、または逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーミキサー、リボンブレンダー等に装入して混合した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で熔融混練することによって得られる。

【0049】

これらの内でも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質の重合体組成物が得られる。

また、これらの任意の段階で必要に応じて前記添加剤、たとえば酸化防止剤などを添加することもできる。

【0050】

成形体

本発明に係る成形体は、上記のようにして得られる、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物を用い、従来公知の熔融成形法、たとえば押出成形、回転成形、カレンダー成形、射出成形、圧縮成形、トランスファー成形、粉末成形、ブロー成形、

真空成形などの方法により、種々の形状に成形することができる。

【0051】

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物を電線シースおよび電線被覆の用途に使用する場合、本発明に係る成形体は、電線シースおよび／または被覆層であり、この電線シースおよび被覆層は、従来公知の方法たとえば押出方法により電線の周囲に形成される。

【0052】

【発明の効果】

本発明によれば、高度の難燃効果を有し、しかも柔軟であり、かつ白色度の高い熱可塑性樹脂組成物、およびその成形体を提供することができる。

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、上記のような効果を有するので、各種成形体、たとえば電線被覆、テープ、フィルム、シート、パイプ、ブロー成形体などの用途に好適であり、特に電線シースおよび電線被覆の用途に好適である。

【0053】

【実施例】

以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。

【0054】

(実施例1～2、比較例1～2)

エチレン／スチレン共重合体 [スチレン含量 30 重量% (= 10.3 モル%)、MFR (ASTMD 1238 に準拠、190℃、2.16 kg 荷重) 1.0 g/10 分; ESI-30 と略す] 水酸化マグネシウム、メラミンシアヌレート、シリコン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (以下 VMMS と略す)、過酸化物 (日本油脂社製、商品名 パーヘキサ3M) を表1に記載した重量部で配合し、バンバリーミキサーを用い、樹脂温度 190℃ で溶融混練、造粒を行ない、熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。

【0055】

この熱可塑性樹脂組成物を用いて、前記の方法により、A および σ を算出して、式 (1)、式 (2) を満足するかどうかを判定した。

また、この熱可塑性樹脂組成物を用いて下記方法により、破断点伸び、破断点強

度、白色度を測定した。結果を表1に示す。

【0056】

破断点伸び (EL) および破断点強度 (TS)

JIS K 6301に準拠して、JIS 3号ダンベルを用い、スパン間20m、引張速度200mm/分にて引張試験を行い、破断点伸びおよび破断点強度を測定した。

白色度

JIS P 8123に基づき、テスター産業(株)製のオートマチックハンター白色度試験機を用いて測定した。

【0057】

【表1】

		比較-1	実施-1	比較-2	実施-2
ESI-30		36	36	36	36
Mg(OH) ₂		61	61	61	61
シリコーン		2	2	2	2
メラミンシアヌレート			10		10
VMMS		0.2	0.2		
パーヘキサ3M		0.03	0.03		
A	度	60	90	60	90
σ	MPa	32	34	30	32
式(1)		×	○	×	○
式(2)		×	○	×	○
TS	MPa	13	12	11	11
EL	%(標線間)	430	430	450	450
白色度	%	89	97	91	99

○は式を満足することを、×は満足しないことを示す。

【0058】

(実施例3～5、比較例3-1、3-2、4-1、4-2、5-1、5-2)

実施例3～5は熱可塑性樹脂として前記ESI-30を用い、比較例3-1、4-1、5-1は熱可塑性樹脂としてエチレン-エチルアクリレート共重合体(三井・デュポンポリケミカル株式会社製、商品名EVAFLEX-EEA・A-710、以下EEAと略する。)を用い、比較例3-2、4-2、5-2は、エチレン-酢酸ビニル共重合体(三井・デュポンポリケミカル株式会社製、商品名EVAFLEX・EV 360、以下EVAと略する。)を用いて、各成分を表2に記載の重量部で配合して、バンバリーミ

キサーを用い、樹脂温度 1 9 0 °C で溶融混練、造粒を行ない、熱可塑性樹脂組成物のペレットを得た。この熱可塑性樹脂組成物を用いて、前記の方法により、A および σ を算出して、式 (1)、式 (2) を満足するかどうかを判定した。結果を表 2 に示す。

また、表 2 の熱可塑性樹脂組成物のねじり剛性 (σ) と A (難燃試験合格最大角度) との関係を図 2 にプロットした。

【 0 0 5 9 】

【表 2】

	実施例3	比較例3-1	比較例3-2	実施例4	比較例4-1	比較例4-2	実施例5	比較例5-1	比較例5-2
ESI-30	100			100	100		100		
EEA		100						100	100
EVA			100			100			170
Mg(OH) ₂	65	65	65	90	90	90	170	170	6
シリコーン	6	6	6	6	6	6	6	6	8
メラミンスレート	8	8	8	8	8	8	8	8	8
A(度)	45	45	45	60	60	60	90	90	90
σ (MPa)	12	20	19	17	30	27	33	50	45
式(1)	○	×	×	○	×	×	○	×	×
式(2)	○	×	×	○	×	×	○	×	×

○は式を満足することを、×は満足しないことを示す。

【0060】

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の難燃試験装置の模式図である。

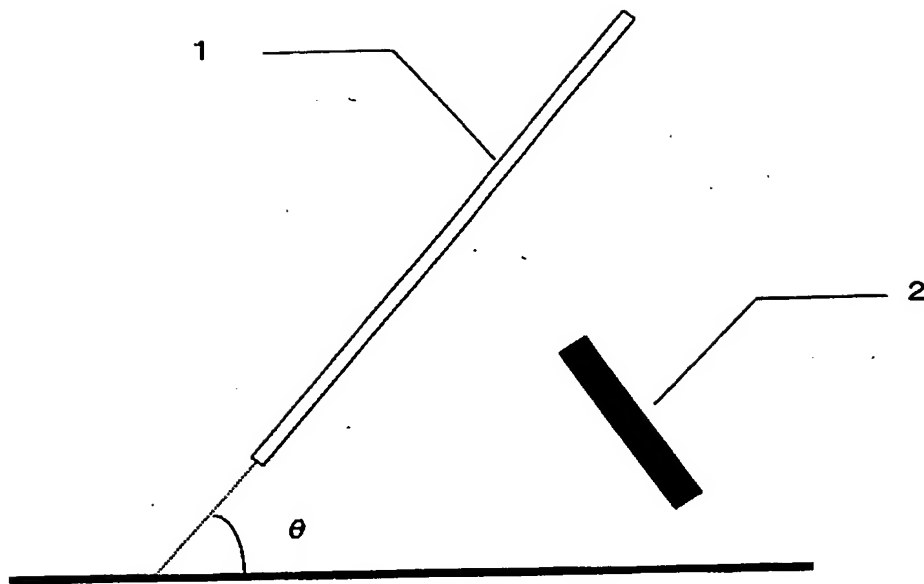
【図 2】 表 2 の熱可塑性樹脂組成物のねじり剛性と難燃試験角度との関係。

【符号の説明】

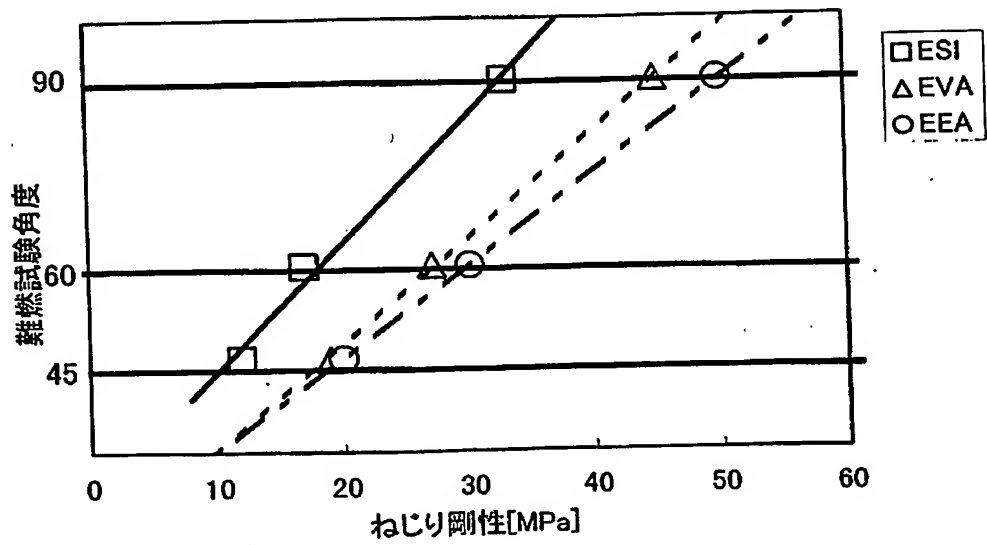
- 1 絶縁電線
- 2 バーナー

【書類名】図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、難燃効果に優れており、しかも可撓性・柔軟性が良好であり、白色度が高い樹脂組成物とその成形体、特に電線の絶縁体および／またはシースを提供することである。

【解決手段】 素線径 0.45mmの軟銅線の 7本撚り導体（外径1.35mm）の周囲を0.8mm厚の熱可塑性樹脂組成物で被覆した仕上がり径3.0mmの絶縁電線のサンプルを用いて難燃試験をした場合に、着火後 60秒以内に自然に消火するサンプルの難燃試験角度のうち、該サンプルの最大の傾斜角度 A が下記式（1）を満足することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

$$A \geq 1.8 \times \sigma + 13.4 \quad (1)$$

（式（1）中、 σ は、該熱可塑性樹脂組成物からなる厚み 2 mm のシートの 23℃におけるねじり剛性（MPa）であり、A は 0 度以上 90 度以下である。）

【選択図】 なし

特願 2002-192375

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社